

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 23 661 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**D 06 P 5/08**  
D 06 P 1/52  
D 06 P 3/62  
D 06 M 15/356  
C 08 F 26/00

⑳ Aktenzeichen: 197 23 661.8  
㉔ Anmeldetag: 5. 6. 97  
㉕ Offenlegungstag: 18. 12. 97

③⑩ Unionspriorität:

1457/96 11.06.96 CH

㉚ Anmelder:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

㉛ Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München

㉞ Erfinder:

Ouziel, Philippe, Altkirch, FR; Binz, Jörg, Aesch, CH

⑤④ Verfahren zur Behandlung von gefärbtem Cellulosefasermaterial

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Fixierung von Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, die ein Homo- oder Copolymer, welches durch Polymerisation von N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und gegebenenfalls weiteren in den Ansprüchen genannten copolymerisierbaren Monomeren erhältlich ist, aufweist. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeichnen sich durch verbesserte Naßechtheiten aus.

DE 197 23 661 A 1

DE 197 23 661 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von gefärbtem Cellulosefasermaterial, insbesondere gefärbtem Cellulosefasermaterial zur Verbesserung der Echtheiten.

5 Färbungen und Drucke mit substantiven Farbstoffen zeigen oft ungenügende NaBechtheiten, besonders Wasch- und Wasserechtheiten. Der Farbstoff, welcher an der Oberfläche der Cellulose nicht-kovalent gebunden ist, kann durch wiederholte Waschoptionen entfernt werden und auf benachbartes Textilmaterial, welches im gleichen Waschgang gewaschen wird, wieder aufziehen. Man begegnet diesem Mangel im allgemeinen, indem man an den Färbeprozess eine Nachbehandlung mit einem Fixiermittel auf der Basis von formaldehydhaltigen  
10 Produkten, Homo- oder Copolymeren auf (Di)allylamin-Basis oder (Poly)amin-Dicyandiamid-Kondensaten anschließt. Die bekannten Fixiermittel weisen jedoch Nachteile, z. B. eine mangelnde Wirksamkeit oder eine negative Beeinflussung anderer Echtheiten, z. B. der Lichtechtheit auf, oder sind ökologisch bedenklich. Es besteht daher Bedarf nach verbesserten Fixiermitteln für die Behandlung von mit substantiven Farbstoffen gefärbtem Cellulosefasermaterial, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen.

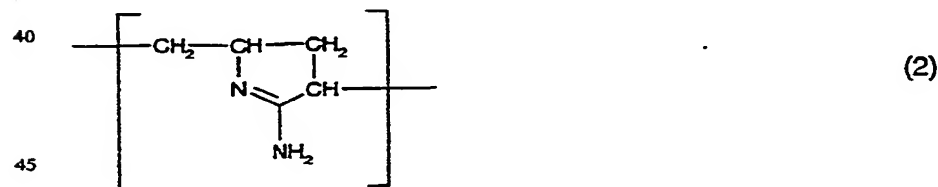
15 Es wurde nun gefunden, daß man die NaBechtheiten von Substantivfärbungen auf Cellulosefasermaterial ohne negative Beeinflussung anderer Echtheiten verbessern kann, wenn man sie einer Behandlung mit einem Homo- oder Copolymer auf der Basis eines N-Vinylamids unterzieht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Fixierung von Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fasermaterial vor, während oder nach  
20 der Färbung mit einer Flotte behandelt, die ein Homo- oder Copolymer, welches durch Polymerisation von N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und gegebenenfalls einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe Allylamin- oder Diallylamin-Derivat, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkylester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono/N-N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-(meth)acrylamid, und N,N-Di-  
25 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylamino-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-(meth)acrylat und anschließende Hydrolyse erhältlich ist, aufweist.

Die erfindungsgemäß als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymere enthalten wiederkehrende Strukturen der Formel



oder, insbesondere wenn Acrylnitril als Comonomer verwendet wird, der Formel



oder ein Salz davon.

Liegen die Gruppen der Formel (1) oder (2) in Salzform vor, so kommen als Gegenion zur Ammoniumgruppe  
50 prinzipiell alle üblichen Anionen, z. B. das Sulfatanion oder vorzugsweise ein Halogenidanion wie das Bromid- oder Chloridion, in Frage. Die Gruppen der Formel (1) und (2) liegen bevorzugt in Form eines Hydrohalogenids und insbesondere als Hydrochlorid vor.

Die als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymere sowie deren Herstellung sind an sich bekannt. Die Polymere enthaltend wiederkehrende Strukturen der Formel (1) werden z. B. hergestellt, indem man N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und gegebenenfalls eines oder mehrere der genannten copolymerisierbaren  
55 Monomere in geeigneter Weise polymerisiert und anschließend hydrolysiert. Die Polymere enthaltend wiederkehrende Strukturen der Formel (2) werden z. B. hergestellt, indem man N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid, Acrylnitril und gegebenenfalls eines oder mehrere der genannten copolymerisierbaren Monomere in geeigneter Weise polymerisiert und anschließend hydrolysiert.

60 Die als Fixiermittel verwendeten Homo- oder Copolymere weisen ein durchschnittliches Molekulargewicht von z. B. < 500000 und vorzugsweise 1000 bis 200000 auf.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß verwendeten Fixiermitteln um Copolymere, die durch geeignete Polymerisation von N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und einem oder mehreren der genannten copolymerisierbaren Monomeren und anschließende Hydrolyse erhältlich sind.

65 Handelt es sich bei dem copolymerisierbaren Monomer um ein Allylamin- oder Diallylamin-Derivat, kommt z. B. Diallylamin, N-Methyldiallylamin, N-Ethyldiallylamin oder N,N-Dimethyldiallylamin jeweils gegebenenfalls in Form eines Hydrohalogenids, besonders in Form des Hydrochlorids, in Frage. Verwendet man als Comonomer ein N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylamino-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-(meth)acrylat, so liegt dieses bevorzugt in Salzform, z. B. als

Hydrohalogenid, oder in quaternärer Form vor, wobei als Quaternierungsmittel z. B. Dimethyl- oder Diethylsulfat, Methyl- oder Ethylchlorid oder Benzylchlorid in Frage kommen.

Bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemäßen Fixiermitteln sind Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure oder Methacrylsäure, besonders Acrylnitril, N-Vinylpyrrolidon oder Vinylacetat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemäßen Fixiermitteln N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure oder Methacrylsäure, besonders N-Vinylpyrrolidon oder Vinylacetat verwendet.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform werden als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemäßen Fixiermitteln Acrylnitril oder Methacrylnitril und zusätzlich mindestens ein weiteres Monomer ausgewählt aus der Gruppe N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure und Methacrylsäure, ganz besonders N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylamid und Methacrylamid verwendet.

Die Copolymere enthalten in einer besonders bevorzugten Ausführungsform 5 bis 95% Einheiten der zuvor angegebenen Formel (1) und in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform 5 bis 95% Einheiten der zuvor angegebenen Formel (2).

Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäß als Fixiermittel verwendeten Polymere betreffen:

- (i) Copolymere, die durch Polymerisation von 20 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 40 bis 60 Mol-%, N-Vinylformamid und 80 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 60 bis 40 Mol-%, Acrylnitril und anschließende Hydrolyse erhältlich sind;
- (ii) Copolymere, die durch Polymerisation von 20 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 40 bis 60 Mol-%, N-Vinylformamid und 80 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 40 bis 60 Mol-%, N-Vinylpyrrolidon und anschließende Hydrolyse erhältlich sind.

Es können auch Gemische von mehreren der zuvor genannten Homo- oder Copolymere als Fixiermittel verwendet werden.

Die Herstellung der als Fixiermittel verwendeten Polymere erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. durch ionisch oder vorzugsweise radikalisch eingeleitete Polymerisation der entsprechenden Monomere z. B. in Lösung, Suspension oder Emulsion, und anschließende Hydrolyse. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt in Lösung mit einem Peroxid, Persulfat oder einer Azoverbindung, z. B. mit Kaliumpersulfat oder Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid, als Radikalkettenstarter, wobei diesem z. B. in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomere, anwesend ist. Die anschließende Hydrolyse kann unter alkalischen oder vorzugsweise unter sauren Bedingungen stattfinden, wobei im Fall einer sauren Hydrolyse Polymere mit Struktureinheiten der zuvor angegebenen Formel (1) oder (2) gebildet werden, worin die Aminogruppe in Salzform, insbesondere als Ammoniumsalz, vorliegt.

Das erfindungsgemäß als Fixiermittel verwendete Homo- oder Copolymer wird unabhängig vom Flottenverhältnis z. B. in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,8 bis 2 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Cellulosefasermaterial, eingesetzt.

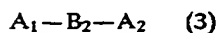
Die Behandlung des Cellulosefasermaterials mit dem Fixiermittel kann vor, während oder vorzugsweise nach dem Färben erfolgen. Vorteilhaft führt man das erfindungsgemäße Verfahren aus, indem man zunächst das Cellulosefasermaterial in üblicher Weise färbt und anschließend eine Nachbehandlung mit einer das Fixiermittel in der zuvor angegebenen Menge enthaltenden frischen Flotte anschließt. Danach kann das gefärbte Cellulosefasermaterial ohne weiteren Spülvorgang entwässert und auf übliche Weise getrocknet werden.

Als Cellulosefasermaterial kommt z. B. regenerierte Cellulose oder insbesondere natürliche Cellulose in Betracht, z. B. Zellwolle, Viskose, Hanf, Leinen, Jute oder vorzugsweise Baumwolle, sowie Fasermischungen mit synthetischen Fasern, z. B. Baumwolle/Polyamid-, oder insbesondere Baumwolle/Polyester-Mischfasern.

Das Textilgut ist in jeglicher Form anwendbar, z. B. als ganz oder teilweise aus nativer oder regenerierter Cellulose bestehende Flocke, Garn, Kreuzspule, Garnstrang, Gewebe, Gewirke oder Filz.

Die Färbungen erfolgen mit Substantivfarbstoffen, wobei alle üblichen Direktfarbstoffe, wie sie z. B. in Colour Index, 3. Auflage (1971) Band 2 auf den Seiten 2005—2478 sowie den Nachträgen dazu unter "Direct Dyes" beschrieben sind, in Frage kommen.

Als Direktfarbstoffe kommen für das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere reaktivgruppenfreie Phthalocyaninfarbstoffe oder Dioxazinfarbstoffe oder Farbstoffe der Formel



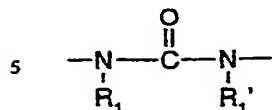
in Betracht, wobei im Farbstoff der Formel (1)  $B_2$  ein Brückenglied ist und  $A_1$  und  $A_2$  unabhängig voneinander je der Rest eines Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Sülben- oder Anthrachinonfarbstoffes sind, oder worin  $B_2$  und  $A_1$  die angegebenen Bedeutungen haben und  $A_2$  ein durch einen heterocyclischen Rest oder einen Benzoylamino- oder Phenylaminorest substituierter Phenyl- oder Naphthylrest ist, oder worin  $B_2$  die direkte Bindung ist und  $A_1$  und  $A_2$  je der Rest eines Metallkomplexazofarbstoffes sind.

Bevorzugte Direktfarbstoffe sind solche der Formel (3), worin  $B_2$ ,  $A_1$  und  $A_2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben.

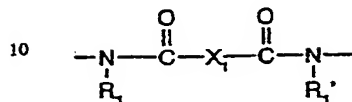
Als Brückenglieder kommen für  $B_2$  in Formel (3) z. B. die folgenden in Betracht:



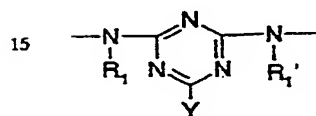
(4a),



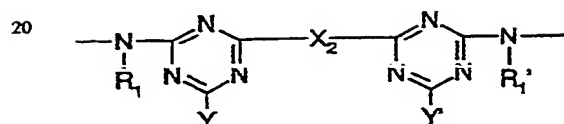
(4b),



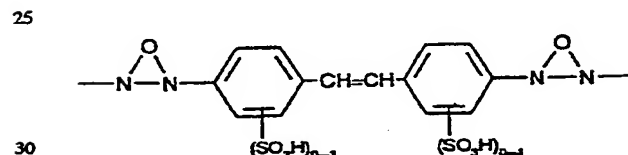
(4c),



(4d),



(4e),



(4f),



(4g),



(4h) oder



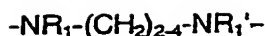
(4i),

worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_1'$  unabhängig voneinander je gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_1-\text{C}_8$ -Alkyl oder insbesondere Wasserstoff,  $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  Brückenglieder und  $\text{Y}$  und  $\text{Y}'$  unabhängig voneinander Hydroxy,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy, Chlor, Brom,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkylthio, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfo, Carboxy oder  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkylamino, Cyclohexylamino, unsubstituiertes oder im Phenylteil durch  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy, Carboxy, Sulfo und/oder Halogen substituiertes Phenylamino oder N- $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkyl-N-phenylamino, Morpholino oder 3-Carboxy- oder 3-Carbamoylpyridin-1-yl bedeuten.

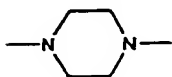
$\text{R}_1$  und  $\text{R}_1'$  als  $\text{C}_1-\text{C}_8$ -Alkyl können unsubstituiert oder z. B. durch Halogen, Hydroxy, Cyano,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl, Carboxy, Sulfamoyl, Sulfo oder Sulfato substituiert sein.

Bei  $\text{X}_1$  als Brückenglied in Formel (4c) handelt es sich vorzugsweise um einen gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy, Carboxy oder Halogen substituierten  $\text{C}_2-\text{C}_6$ -Alkyl- oder  $\text{C}_5-\text{C}_9$ -Cycloalkylenrest oder einen gegebenenfalls durch  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituierten Phenyl-, Biphenyl- oder Naphthylrest.  $\text{X}_1$  ist insbesondere gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Phenyl.

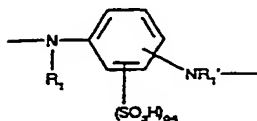
Als Brückenglieder  $\text{X}_2$  in Formel (4e) kommen z. B. die Reste der Formeln



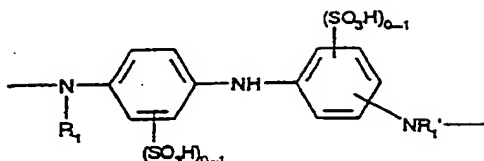
(5a),



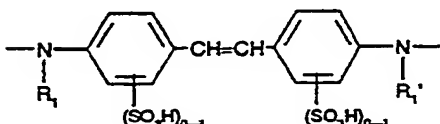
(5b),



(5c),



(5d) oder



(5e)

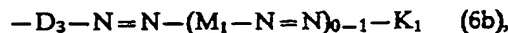
in Betracht, wobei  $R_1$  und  $R_1'$  die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

Die Reste  $A_1$  und  $A_2$  in Formel (3) können substituiert sein, wie z. B. durch Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Alkanoylaminogruppen und Alkoxy-carbonylaminogruppen, wie Acetylaminogruppen, Propionylaminogruppen, Methoxycarbonylaminogruppen, Ethoxycarbonylaminogruppen oder Benzoylaminogruppen, Phenylaminogruppen, N,N-Di-β-hydroxyethylaminogruppen, N,N-Di-β-sulfatoethylaminogruppen, Sulfobenzylaminogruppen, N,N-Disulfobenzylaminogruppen, Alkanoylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, im Alkylteil durch Hydroxy weitersubstituierte Alkanoyl- oder Alkanoylaminogruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenylazo, Naphthotriazolyl, Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Alkylsulfonoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonoyl oder Ethylsulfonoyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Carbamoyl, N-Alkylcarbamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie N-Methylcarbamoyl oder N-Ethylcarbamoyl, Sulfamoyl, N-Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl, Sulfo oder gegebenenfalls durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl weitersubstituiertes Amino, wobei die oben genannten heterocyclischen Reste sowie die einen Phenylrest enthaltenden Gruppen durch einen oder mehrere der oben als Substituenten der Reste  $A_1$  und  $A_2$  genannten Gruppen weitersubstituiert sein können.

Als Rest eines Azofarbstoffes sind  $A_1$  und  $A_2$  bevorzugt Reste der Formel

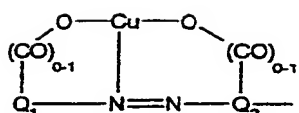


oder

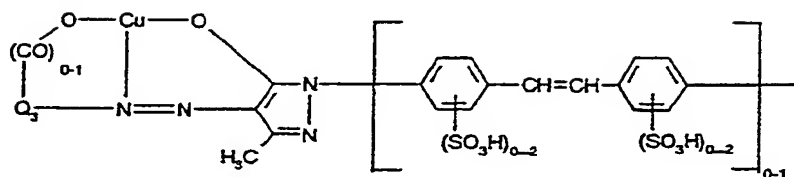


worin  $D_3$  der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe,  $M_1$  der Rest einer Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, und  $K_1$  der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe ist, wobei  $D_3$ ,  $M_1$  und  $K_1$  durch die oben für  $A_1$  und  $A_2$  angegebenen Substituenten, insbesondere durch  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Hydroxy, Sulfo, Sulfamoyl, Ureido, gegebenenfalls durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl weitersubstituiertes Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy weitersubstituiertes  $C_2-C_6$ -Alkanoyl oder  $C_2-C_6$ -Alkanoylaminogruppen oder gegebenenfalls im Phenylring durch Carboxy, Halogen, Sulfo,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy weitersubstituiertes Phenylamino oder Benzoylaminogruppen substituiert sein können.

Als Rest eines Metallkomplexazofarbstoffes sind  $A_1$  und  $A_2$  bevorzugt Reste der Formel



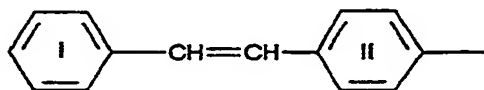
(7a) oder



(7b),

worin der Sauerstoff bzw. die Carboxygruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe an den Rest  $Q_1$ ,  $Q_2$  und  $Q_3$  gebunden ist,  $Q_1$ ,  $Q_2$  und  $Q_3$  unabhängig voneinander ein Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe sind, wobei  $Q_1$ ,  $Q_2$  und  $Q_3$  durch die oben für  $A_1$  und  $A_2$  angegebenen Substituenten, insbesondere durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Hydroxy, Sulfo, Sulfamoyl, Ureido, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl weitersubstituiertes Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy weitersubstituiertes  $C_2$ - $C_6$ -Alkanoyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkanoylamino oder gegebenenfalls im Phenylring durch Carboxy, Halogen, Hydroxy, Sulfo,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Carboxyalkoxy weitersubstituiertes Phenylamino, Benzoylamino oder Phenylazo substituiert sein können.

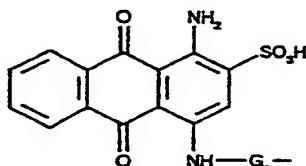
Als Rest eines Stilbenfarbstoffes sind  $A_1$  und  $A_2$  bevorzugt Reste der Formel



(8),

worin die Benzolringe I und II unabhängig voneinander durch die oben für  $A_1$  und  $A_2$  angegebenen Substituenten, insbesondere durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Hydroxy, Sulfo, Sulfamoyl, Ureido, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl weitersubstituiertes Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy weitersubstituiertes  $C_2$ - $C_6$ -Alkanoyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkanoylamino oder gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen oder Sulfo weitersubstituiertes Naphthotriazol substituiert sein können.

Als Rest eines Anthrachinonfarbstoffes sind  $A_1$  und  $A_2$  bevorzugt Reste der Formel



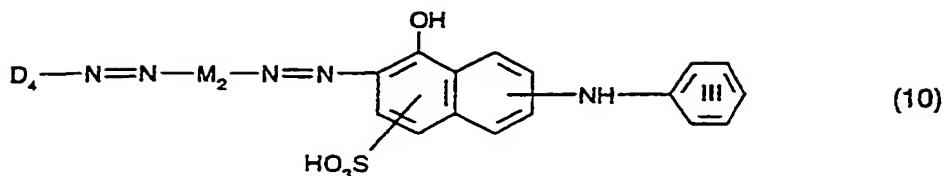
(9),

worin  $G_1$  ein  $C_2$ - $C_6$ -Alkyl-, Cyclohexyl-, Phenylmethyl- oder vorzugsweise ein Phenylrest ist, wobei der Anthrachinonkern durch eine weitere Sulfogruppe, und  $G_1$  als Phenylrest durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Carboxy oder insbesondere Sulfo substituiert sein kann.

Als durch einen heterocyclischen Rest substituierter Phenyl- oder Naphthylrest ist  $A_2$  bevorzugt ein durch Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl oder Naphthotriazolyl substituierter Phenylrest, wobei der Phenylrest und die Benzthiazolyl-, Benzisothiazolyl- und Naphthotriazolyl-Substituenten des Phenylrestes unabhängig voneinander durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Hydroxy, Sulfo, Sulfamoyl, Ureido, gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl weitersubstituiertes Amino oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy weitersubstituiertes  $C_2$ - $C_6$ -Alkanoyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkanoylamino substituiert sein können.

Farbstoffe der Formel (3), worin  $B_2$  ein Brückenglied ist, können hierbei für  $A_1$  und  $A_2$  gleiche oder voneinander verschiedene Reste der Formeln (6a), (6b), (7a), (7b), (8) und (9) enthalten. Ebenso können Farbstoffe der Formel (3), worin  $B_2$  die direkte Bindung ist, für  $A_1$  und  $A_2$  gleiche oder voneinander verschiedene Reste der Formeln (7a) und (7b) enthalten.

Als Farbstoffe der Formel (3), worin  $A_2$  ein Phenyl- oder Naphthylrest ist, welcher durch einen Benzoylamino- oder Phenylaminorest substituiert ist, kommen für die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen vorzugsweise Farbstoffe der Formel



in Betracht, worin D<sub>4</sub> und M<sub>2</sub> unabhängig voneinander die oben unter den Formeln (6a) und (6b) für D<sub>3</sub> und M<sub>1</sub> angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben und worin der Benzolring III gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Alkanoylamino, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Nitro, N,N-Di-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Alkanoylamino, Benzoylamino, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl weitersubstituiertes Benzoylamino oder Phenylamino substituiert ist.

Besonders bevorzugt als Direktfarbstoffe sind für das erfindungsgemäße Verfahren

(i) Farbstoffe der Formel (3), worin B<sub>2</sub> ein Brückenglied der Formeln (4a) bis (4i) ist und A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> unabhängig voneinander ein Rest der Formeln (6a), (6b), (7a), (7b), (8) und (9) sind;

(ii) Farbstoffe der Formel (3), worin B<sub>2</sub> und A<sub>1</sub> die angegebenen Bedeutungen haben und A<sub>2</sub> ein durch Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl oder Naphthotriazolyl substituierter Phenylrest ist, wobei der Phenylrest und die Benzthiazolyl-, Benzisothiazolyl- und Naphthotriazolyl-Substituenten des Phenylrestes unabhängig voneinander durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy, Hydroxy, Sulfo, Sulfamoyl, Ureido, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl weitersubstituiertes Amino oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy weitersubstituiertes C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Alkanoyl oder C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Alkanoylamino substituiert sein können;

(iii) Farbstoffe der Formel (3), worin B<sub>2</sub> die direkte Bindung ist und A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> unabhängig voneinander ein Rest der Formeln (7a) und (7b) sind, oder

(iv) Farbstoffe der Formel (10).

Die Färbungen des Cellulosefasermaterials mit dem Substantivfarbstoff können nach dem Ausziehverfahren oder nach einem zweistufigen Verfahren, z. B. mittels Foulardieren oder Bedruckens, in üblicher Weise erfolgen. Bevorzugt ist das Färben mit Substantivfarbstoffen nach dem Ausziehverfahren bei einem neutralen bis sauren pH-Wert.

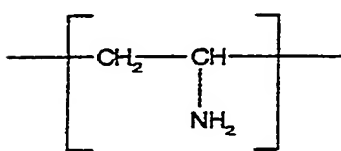
Die Nachbehandlung erfolgt bevorzugt nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dabei innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden und beträgt z. B. 1 : 4 bis 1 : 100 und vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 40.

Besondere Vorrichtungen sind nicht erforderlich. Es können z. B. die üblichen Färbeapparate, z. B. offene Bäder, Haspelkufen, Jigger oder Paddel-, Düsen- oder Zirkulationsapparate, verwendet werden.

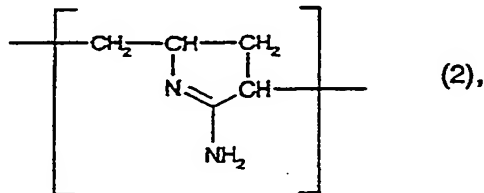
Man arbeitet zweckmäßig bei einer Temperatur von z. B. 20 bis 70°C und vorzugsweise 30 bis 50°C. Die Behandlungszeit kann z. B. 20 bis 60 Minuten und vorzugsweise 30 bis 40 Minuten betragen. Der pH-Wert der Flotte liegt in der Regel bei 4 bis 8 und vorzugsweise bei 5 bis 7.

Die Flotte kann außer dem Fixiermittel weitere übliche Zusätze, z. B. Elektrolyte wie z. B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Dispergier- und Netzmittel sowie Entschäumer, enthalten.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Fixierung von Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fasermaterial nach einem Ausziehverfahren mit einer mindestens einen Substantivfarbstoff enthaltenden wäßrigen Flotte bei einem neutralen bis sauren pH-Wert färbt und das gefärbte Fasermaterial einer Nachbehandlung in einer frischen wäßrigen Flotte unterwirft, die ein Copolymer, welches durch Polymerisation von N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure und Methacrylsäure und anschließende Hydrolyse erhältlich ist und wiederkehrende Strukturen der Formel



oder



die gegebenenfalls in Form eines Hydrohalogenids vorliegen, aufweist.

Man erhält nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Färbungen und Drucke von Substantivfarbstoffen auf Cellulosefasermaterial, welche eine erhebliche Verbesserung der Naßechtheiten, wie z. B. der Wasch- und Wasserechtheiten und insbesondere der Chlorechtheit, aufweisen, ohne daß die Farbausbeute, Nuance oder die Lichtechnheiten negativ beeinflußt werden. Außerdem zeigen die behandelten Färbungen und Drucke keinerlei Versteifung.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

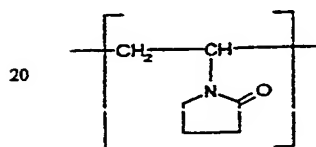
## Herstellungsbeispiele

## Beispiel 1

13,7 g N-Vinylformamid, 10,3 g Acrylnitril und 130 g entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 60°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 0,4 g Azo-bis(aminopropan)-hydrochlorid in 12 g Wasser innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Polymersuspension wird 5 Stunden bei 60–65°C nachpolymerisiert. Dann werden 38 g 37%ige Salzsäure und 55 g Wasser addiert und die Reaktionsmischung 4 Stunden auf 95°C aufgeheizt. Man erhält eine viskose, klare Polymerlösung. Das Polymer besteht im wesentlichen aus Einheiten der zuvor angegebenen Formel (2) und liegt als Hydrochlorid vor.

## Beispiel 2

Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch anstelle von 10,3 g Acrylnitril 21,6 g N-Vinylpyrrolidon, so erhält man eine Polymerlösung, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der zuvor angegebenen Formel (1) und der Formel



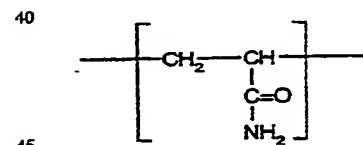
25 enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

## Beispiel 3

Verfährt man wie in Beispiel 2 angegeben, verwendet jedoch anstelle von 13,7 g 21,6 g N-Vinylformamid und anstelle von 21,6 g 10,8 g N-Vinylpyrrolidon, so erhält man eine Polymerlösung, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der zuvor angegebenen Formel (1) und der in Beispiel 2 angegebenen Formel enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

## Beispiel 4

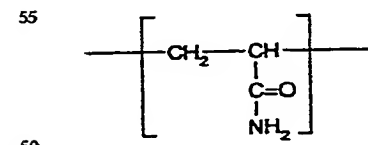
Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch anstelle von 13,7 g N-Vinylformamid und 10,3 g Acrylnitril 24,7 g N-Vinylformamid und 2,7 g Acrylamid so erhält man eine Polymerlösung, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der zuvor angegebenen Formel (1) und der Formel



enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

## Beispiel 5

Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch anstelle von 13,7 g N-Vinylformamid und 10,3 g Acrylnitril 12,3 g N-Vinylformamid, 9,3 g Acrylnitril und 2,7 g Acrylamid so erhält man eine Polymerlösung, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der zuvor angegebenen Formel (2) und der Formel

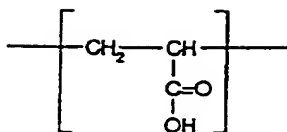


enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

## Beispiel 6

Verfährt man wie in Beispiel 5 angegeben, verwendet jedoch anstelle von 2,7 g Acrylamid 2,8 g Acrylsäure so erhält man eine Polymerlösung, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der zuvor angegebenen Formel (2) und der Formel





5

enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

## Beispiele 7 bis 11

10

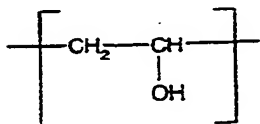
Verfährt man wie in Beispiel 4 angegeben, verwendet jedoch anstelle von 2,7 g Acrylamid die jeweils äquimolare Menge eines der in Tabelle 1 in Spalte 2 angegebenen Comonomeren, so erhält man Polymerlösungen, deren Wirksubstanzen als Hydrochlorid vorliegen und neben der Struktureinheit der zuvor angegebenen Formel (1) im wesentlichen solche Struktureinheiten enthalten, welche den in Tabelle 1 in Spalte 3 angegebenen Formeln entsprechen. 15

Tabelle 1

Beispiel	Comonomer	Struktureinheit der Formel	
7	Diallylamin	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{NH} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}}{\text{CH}} \right]$	25
8	N-Vinyl-N-ethylacetamid	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c}   \\ \text{NH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}}{\text{CH}} \right]$	30
9	Methacrylamid	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c}   \\ \text{C}(\text{CH}_3) \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}}{\text{C}} \right]$	35
10	N-Methylmethacrylamid	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c}   \\ \text{C}(\text{CH}_3) \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}(\text{CH}_3) \end{array}}{\text{C}} \right]$	40
11	N,N-Dimethylmethacrylamid	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c}   \\ \text{C}(\text{CH}_3) \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}}{\text{C}} \right]$	45
			50
			55
			60
			65

## Beispiel 12

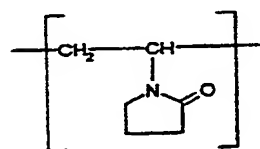
115 g einer 20%igen Polyvinylacetat-co-Vinylformamid-Lösung in Wasser (Herstellung analog DE 39 26 059) und 34 g 37%ige Salzsäure werden 4 Stunden auf 80°C geheizt. Das Polymer wird in Ethanol eingefällt und getrocknet. Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 20% wird eine niedrig viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der Formel (1) und der Formel



enthält.

#### Beispiel 13

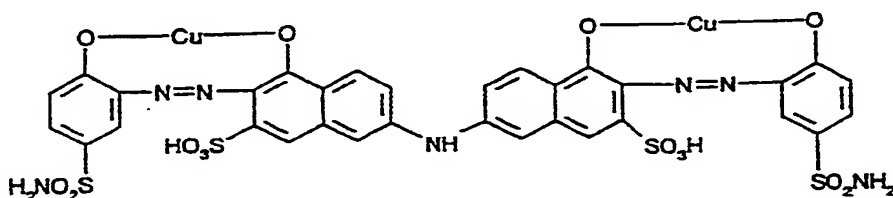
21,3 g Vinylformamid, 15,9 g Acrylnitril, 16,7 g N-Vinylpyrrolidon und 294 g entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 80°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 1,65 g Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zutropft. Nach 4 Stunden Nachpolymerisation gibt man 29,5 g 37%ige Salzsäure hinzu und erhitzt 4 Stunden auf 80°C. Das Polymer besteht im wesentlichen aus Einheiten der zuvor angegebenen Formel (2) und der Formel



#### Anwendungsbeispiele

##### Beispiel 14

2 Stücke à 20 g eines gebleichten Baumwoll-Trikots werden mit einem Flottenverhältnis von 1 : 30 nach einem Ausziehverfahren gefärbt, indem man mit dem in Wasser vogenetzten Baumwoll-Trikot in eine auf 40°C erwärmte Flotte enthaltend 0,3 g Farbstoff der Formel



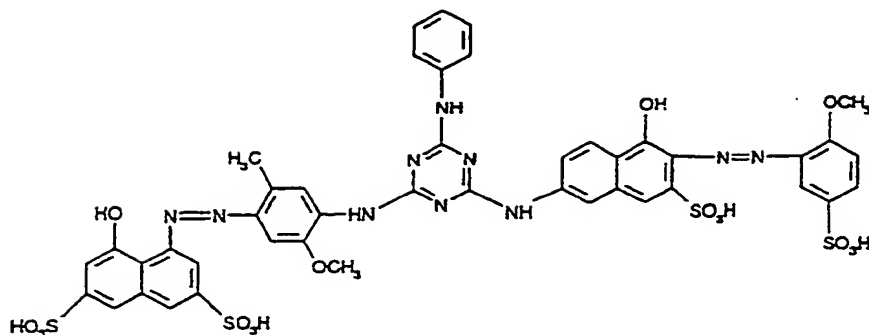
und 20 g/l calc. Glaubersalz eingeht, die Färbetemperatur mit 1°C/min auf 98°C aufheizt, 60 min. bei dieser Temperatur färbt, anschließend auf 70°C abkühlen läßt, das gefärbte Material herausnimmt und 5 min. in fließendem kaltem Wasser spült.

Eines der beiden gefärbten Baumwoll-Trikot-Stücke wird anschließend während 30 Minuten bei 40°C und einem Flottenverhältnis von 1 : 30 mit einer frischen wäßrigen Flotte behandelt, die 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Textilmaterials, des Polymers gemäß Beispiel 1 aufweist (bezogen auf 100% Aktivsubstanz) und mit Essigsäure auf pH 6 eingestellt ist. Die solchermaßen nachbehandelte Färbung wird ohne Spülen entwässert und getrocknet.

Ein Vergleich des nachbehandelten und des nicht nachbehandelten Baumwoll-Trikots zeigt, daß das erstere eine erhebliche verbesserte Waschechtheit aufweist.

##### Beispiel 15

Verfährt man wie im Beispiel 14 beschrieben und verwendet anstelle des dort eingesetzten Farbstoffes 0,3 Gew.-% Farbstoff der Formel

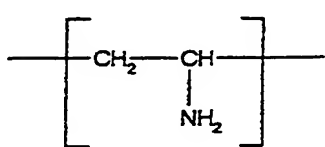


wird ein analoges Ergebnis erhalten, d. h. die nachbehandelte Färbung weist eine gegenüber der unbehandelten Färbung stark erhöhte Waschechtheit auf.

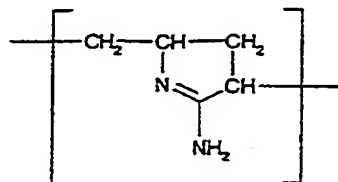
Verfährt man wie in den Beispielen 14 oder 15 beschrieben und verwendet für die Nachbehandlung anstelle des Polymers gemäß Beispiel 1 eines der Polymere gemäß Beispiel 2 bis 13 oder ein Polyvinylformamid-Homopolymer mit einem Hydrolysegrad von ca. 80% (Herstellung gemäß U.S. 4,421,602, Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß die Hydrolyse mit HCl anstelle von NaOH erfolgt) so werden analoge Ergebnisse erhalten.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Fixierung von Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte behandelt, die ein Homo- oder Copolymer, welches durch Polymerisation von N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und gegebenenfalls einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe Allylamin- oder Diallylamin-Derivat, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkylester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono/N-N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-(meth)acrylamid, und N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylamino-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-(meth)acrylat und anschließende Hydrolyse erhältlich ist, aufweist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fasermaterial nach der Färbung behandelt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Homo- oder Copolymer wiederkehrende Strukturen der Formel



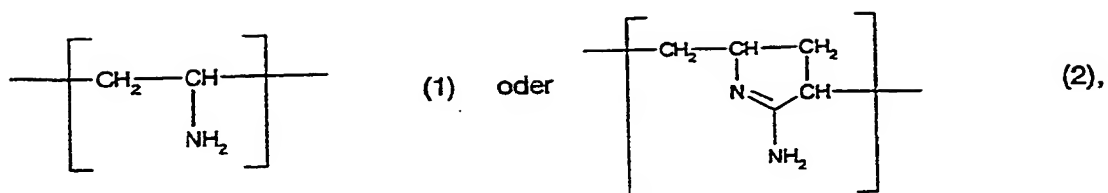
(1) oder



(2),

oder ein Salz davon enthält.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Homo- oder Copolymer um ein Copolymer handelt, welches durch Polymerisation von 20 bis 80 Mol-% N-Vinylformamid und 80 bis 20 Mol-% Acrylnitril und anschließende Hydrolyse erhältlich ist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Homo- oder Copolymer um ein Copolymer handelt, welches durch Polymerisation von 20 bis 80 Mol-% N-Vinylformamid und 80 bis 20 Mol-% N-Vinylpyrrolidon und anschließende Hydrolyse erhältlich ist.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Homo- oder Copolymer ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 200000 aufweist.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Homo- oder Copolymer in einer Menge von 0,2 bis 4 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Cellulosefasermaterials, in der Flotte vorhanden ist.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit der das Homo- oder Copolymer enthaltenden Flotte nach dem Ausziehverfahren erfolgt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Fixierung von Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fasermaterial nach einem Ausziehverfahren mit einer mindestens einen Substantivfarbstoff enthaltenden wäßrigen Flotte bei einem neutralen bis sauren pH-Wert färbt und das gefärbte Fasermaterial einer Nachbehandlung in einer frischen wäßrigen Flotte unterwirft, die ein Copolymer, welches durch Polymerisation von N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure und Methacrylsäure und anschließende Hydrolyse erhältlich ist und wiederkehrende Strukturen der Formel



die gegebenenfalls in Form eines Hydrohalogenids vorliegen, aufweist.